

DIALOG(R)File 352:Derwent WPI

(c) 2004 Thomson Derwent. All rts. reserv.

013778529

WPI Acc No: 2001-262740/200127

XRPX Acc No: N01-188094

Organic electroluminescent element for electrophotographic device, flat panel display, back-light, has hole transportation layer with predefined refractive index

Patent Assignee: TORAY IND INC (TORA)

Number of Countries: 001 Number of Patents: 001

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
JP 2001052871	A	20010223	JP 99220905	A	19990804	200127 B

Priority Applications (No Type Date): JP 99220905 A 19990804

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan Pg	Main IPC	Filing Notes
JP 2001052871	A		5 H05B-033/22	

Abstract (Basic): JP 2001052871 A

NOVELTY - The electroluminescent element has a hole transportation layer and luminescent layer. One electrode is formed on base substrate and another electrode is formed on upper luminescent layer. Maximum refractive index n' of hole transportation layer, is about 2.07 or more in the wavelength range of 300-600 nm.

USE - For electrophotographic device, flat panel display, back-light, interior illumination, markers, signboard, etc.

ADVANTAGE - Maintains light emission characteristics stably for a long period of time, as maximum refractive index of hole transportation layer is set to 2.07 or more in the wavelength range of 300-600 nm.

pp; 5 DwgNo 0/0

Title Terms: ORGANIC; ELECTROLUMINESCENT; ELEMENT; ELECTROPHOTOGRAPHIC;
DEVICE; FLAT; PANEL; DISPLAY; BACK; LIGHT; HOLE; TRANSPORT; LAYER;
PREDEFINED; REFRACT; INDEX

Derwent Class: U14

International Patent Class (Main): H05B-033/22

International Patent Class (Additional): H05B-033/14; H05B-033/26

File Segment: EPI

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-52871

(P 2 0 0 1 - 5 2 8 7 1 A)

(43) 公開日 平成13年2月23日 (2001.2.23)

(51) Int. Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マコード (参考)
H05B 33/22		H05B 33/22	D 3K007
33/14		33/14	A
33/26		33/26	Z

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全5頁)

(21) 出願番号	特願平11-220905	(71) 出願人	000003159 東レ株式会社 東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号
(22) 出願日	平成11年8月4日 (1999.8.4)	(72) 発明者	藤森 茂雄 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内
		(72) 発明者	池田 武史 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内
		(72) 発明者	岡 哲雄 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 有機電界発光装置

(57) 【要約】

【課題】 耐久性に優れ、長期間安定な発光特性を維持できる有機電界発光装置を提供する。

【解決手段】 基板上に形成された第一電極と、第一電極に形成された少なくとも正孔輸送層と発光層を含む薄膜層と、薄膜層上に形成された第二電極とを含む有機電界発光装置であって、波長300～600nmの領域での正孔輸送層の屈折率nの最大値を2.07以上とすることを特徴とする有機電界発光装置。

【特許請求の範囲】

【請求項1】基板上に形成された第一電極と、第一電極上に形成された少なくとも正孔輸送層と発光層を含む薄膜層と、薄膜層上に形成された第二電極とを含む有機電界発光装置であって、波長300～600nmの領域での前記正孔輸送層の屈折率nの最大値が2.07以上であることを特徴とする有機電界発光装置。

【請求項2】第一電極の表面の粗さの最大値Rmaxが15nm以下であることを特徴とする請求項1記載の有機電界発光装置。

【請求項3】第一電極の表面の中心線平均粗さRaが2nm以下であることを特徴とする請求項1記載の有機電界発光装置。

【請求項4】第一電極と正孔輸送層との間にフタロシニン骨格を有する有機化合物からなる正孔注入層を含むことを特徴とする請求項1記載の有機電界発光装置。

【請求項5】正孔輸送層がビスカルバゾリル骨格を有する有機化合物を含むことを特徴とする請求項1記載の有機電界発光装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、表示素子、フラットパネルディスプレイ、バックライト、照明、インテリア、標識、看板、電子写真機などの分野に利用可能な、電気エネルギーを光に変換できる有機電界発光装置に関する。

【0002】

【従来の技術】陽極から注入された正孔と陰極から注入された電子とが、両極に挟まれた有機蛍光体内で再結合して発光する有機電界発光装置は、薄型であり、低電圧駆動下での高輝度発光が可能で、有機蛍光材料を選択することで多色発光が可能であるなどの利点を有するので注目を集めているが、装置の耐久性に問題がある。その原因は未だ完全には解明されていないが、有機層形態の経時的な変化が原因の1つと考えられている。

【0003】有機電界発光装置を構成する有機層にはアモルファス性薄膜が用いられるが部分的な凝集や結晶化が起こり、薄膜形態が初期状態と比べて大きく変化することがある。この形態変化は発光に関連する薄膜層構造の乱れを招き、結果的に発光効率の低下や非発光部分（ダークスポット）の増加を引き起こしていた。

【0004】正孔輸送層は有機電界発光装置の耐久性に大きく影響を与える有機層であり、材料を中心とした改良が多くなされてきた。正孔輸送層には、高い正孔輸送特性とアモルファス性薄膜の成膜容易性と共に、薄膜形態の経時的安定性が要求される。優れた正孔輸送特性と成膜容易性を有し、安定した薄膜形態を保持すると考えられる正孔輸送材料を用いても、実際に作製した装置の耐久性が劣ることが多い。

【0005】一方、初めからアモルファス性薄膜ではな

く結晶構造を有する有機層を利用して耐久性を向上させようとする試みも行われたが、結晶構造を有する有機薄膜を成膜することは一般的に難しく、微結晶構造の薄膜を利用することになるので、表面モルフォロジーの悪化や結晶粒界に起因する望ましくないリーク電流の発生などを抑制する必要がある、利用できる材料や装置作製条件が限定されるという問題があった。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】前記のような問題点を有するアモルファス性薄膜で形成された正孔輸送層の耐久性を向上し、ダークスポットを減少する手段として特開平9-266070号公報においては正孔輸送層を成膜した後アニーリングする方法が開示されている。

【0007】また、特開平10-294181号公報においては輝度保持率が向上することが開示されている。しかし、アニーリングした後の特性のバラツキが大きかった。これは、望ましくない結晶化が進行してリーク電流の原因になるので高い温度でのアニーリングができなかったなどの問題があった。また、アニーリングの結果として望ましい状態を示す物性値が不明であった。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明は耐久性や発光安定性に優れた有機電界発光装置を提供するものであり、その有機電界発光装置は、基板上に形成された第一電極と、第一電極上に形成された少なくとも正孔輸送層と発光層とを含む薄膜層と、薄膜層上に形成された第二電極とを含むものであって、波長300～600nmの領域での前記正孔輸送層の屈折率nの最大値が2.07以上であることを特徴とするものである。

【0009】

【発明の実施の形態】本発明の有機電界発光装置は、基板上に設けられた第一電極とそれに対向する第二電極との間に少なくとも正孔輸送層と発光層とを含む薄膜層が存在し、電気エネルギーにより発光する装置である。

【0010】本発明の有機電界発光装置の基板および第一電極は本質的に透明であることが好ましい。透明基板の材料としては特に限定されず、ポリメチルメタクリレート、ポリカーボネート、ポリエステルなどのプラスチック板やフィルムを用いることができるが、好適な例としてはガラス板をあげることができる。ソーダライムガラス、無アルカリガラスなどが用いられ、また厚みも機械的強度を保つのに十分な厚みがあればよい。透明な第一電極の材料としては、酸化錫、酸化亜鉛、酸化バナジウム、酸化インジウム、酸化錫インジウム（ITO）などをあげることができる。パターニングを施す目的からは、加工性に優れたITOを用いるのが好ましい。従って、有機電界発光装置としては、基板としてはガラス材料を用い、第一電極としてはITO透明電極膜を用いることが好ましい。ITOの成膜方法は電子ビーム法、スパッタリング法、化学反応法などであり、特に制限され

ない。

【0011】基板上に設けられた第一電極は複数のストライプ状電極にパターニング加工され、場合により後で形成される第二電極との絶縁を保证するためのパターニング形成された絶縁層やスペーサー層を形成することがある。第一電極の上には少なくとも正孔輸送層と発光層を含む薄膜層が形成されるが、通常、これらの薄膜層を形成する前に第一電極表面の清浄化のため表面処理が行われる。その表面処理方法としては、UVオゾン洗浄、酸・アルカリ処理、プラズマ処理などが好ましい。

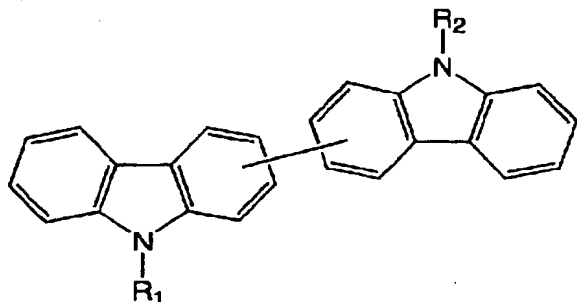
【0012】本発明の有機電界発光装置の薄膜層には少なくとも正孔輸送層と発光層が含まれるが、薄膜層の積層構造として、正孔輸送層／発光層または正孔輸送層／発光層／電子輸送層が挙げられる。本発明の正孔輸送層は、波長300～600nmの領域における屈折率nの最大値が2.07以上であることに特徴を有する。

【0013】正孔輸送層に用いられる材料としては、トリフェニルアミン類、N-イソプロピルカルバゾール、ピラゾリン誘導体、スチルベン系化合物、ヒドラゾン系化合物、オキサジアゾール誘導体、キナクリドン誘導体、ポルフィリン誘導体、フタロシアニン誘導体および金属フタロシアニン誘導体などがある。

【0014】優れた正孔輸送特性と成膜容易性を有し、かつ、薄膜形態の経時的な安定性が期待できる観点から正孔輸送層がカルバゾール環を含む有機化合物であることが好ましいが、本発明においては、特に薄膜形態安定化の効果が大きな下記に示すビスカルバゾリル骨格を含む有機化合物からなることが好ましい。

【0015】

【化1】



【0016】(ここで、 R_1 、 R_2 は、水素、アルキル、ハロゲン、アリール、アラルキルおよびシクロアルキルの中から選ばれる。また、カルバゾリル骨格にはアルキル、アリール、アラルキル、カルバゾリル、置換カルバゾリル、ハロゲン、アルコキシ、ジアルキルアミノおよびトリアルキルシリル基から選ばれる置換基が1つ以上連結されていてよい。)

正孔輸送層は真空蒸着法で成膜されるが、耐久性を向上させるため、成膜後、一旦、常圧の状態に戻してアニーリング処理することが好ましい。このアニーリング処理により、正孔輸送層中には、微細な硬いアモルファス領

域が形成され、その結果、膜の密度が向上し、屈折率が上昇する。硬いアモルファス領域の形成は原子間力顕微鏡(AFM)により弾性率分布を測定することで評価され、屈折率は公知のエリブソメトリー法で測定される。

【0017】アニーリングすることにより正孔輸送層の膜形態が変化し、その結果、装置としての耐久性が向上し、ダークスポットが減少して発光が安定することは既に開示されていたが、アニーリングの結果にバラツキがあり、装置品質を一定化することが困難であった。本発明者らは、アニーリングの効果の発現をアニーリング後の正孔輸送層の波長300～600nm領域の屈折率nの最大値で評価することができることを見出した。その値は2.07以上であることが好ましく、さらに好ましくは2.10以上である。成膜した後、アニーリングして屈折率の最大値が2.07以上を示す正孔輸送層とし、これを使用することで正孔輸送層の耐久性が向上し、装置は安定した発光特性を示すことができる。

【0018】正孔輸送層の屈折率nを2.07以上にする手段はアニーリング処理のみに依存するものではなく、例えば、分子線蒸着法などにより超低速で基板上に正孔輸送材料を蒸着することによっても、屈折率を高めることができる。従って、屈折率nが2.07以上を有する正孔輸送層を得る手段は成膜後のアニーリングに限定されるものではない。

【0019】正孔輸送層は第一電極上に成膜されるが、アニーリングを行う際に第一電極膜の表面粗さの影響を受け、粗い場合には、望ましくない結晶化が進行し易く好ましくない結果が生じる。多くの場合、第一電極はITO膜をパターニング加工して形成されるので、ITO膜の表面粗さが問題になる。本発明では、第一電極の表面粗さの最大高さ R_{max} は15nm以下であることが好ましく、さらに表面の中心線平均粗さRaは2nm以下であることが好ましい。

【0020】膜の表面粗さを示す指標である R_{max} やRaは、JIS B0601に準拠するものであり、測定には原子間力顕微鏡や触針式粗さ計(例：(株)小坂研究所製粗さ測定器SE-3300)が用いられる。最大高さ R_{max} は、基準長さ内での凸部の最高値と凹部の最低値との間の距離を示すものである。ITO膜において R_{max} が大きいことは突出した凸部の存在を示すものであり、このような箇所は正孔輸送層をアニーリングする際に正孔輸送層材料の結晶化を生起させる可能性が大きく、 R_{max} は15nm以下であることが好ましく、10nm以下であることがさらに好ましい。

【0021】中心線平均粗さRaは、粗さ曲線の平均線に平行に直線を引いたとき、この直線と粗さ曲線で囲まれた面積がこの直線の両側で等しくなる直線が中心線であり、粗さ曲線と中心線とで囲まれた面積を測定長さで除した値で表したもので、測定範囲内の表面の凹凸の程度を表している。本発明の第一電極を形成するITO膜

表面の粗さは R_a で2 nm以下であることが好ましく、これ以上の場合には正孔輸送層のアニーリングにおいて好ましくない結晶化が生起する可能性がある。

【0022】 R_{max} が15 nm以下、 R_a が2 nm以下の平坦な表面を有するITO膜を用いて第一電極を形成し、その上に正孔輸送層を成膜してアニーリングすると、正孔輸送層中に微細で硬いアモルファス領域が数多く形成されるので、その結果、屈折率が向上し、耐久性向上に寄与することができる。 R_{max} および R_a が上記範囲を越えている粗い表面を有するITO膜を用いた第一電極上においては、正孔輸送層は好ましくない結晶化を生起するので、発光安定性が劣化することになり、また、より高い温度でのアニーリングが実行できないことになる。

【0023】正孔輸送層は第一電極の上に成膜することができるが、第一電極と正孔輸送層との間に正孔注入層を形成してもよい。正孔注入層にはポリマーやモノマーに限定されず、例えばポリアニリン、ポリビニルカルバゾール、オリゴチオフェンやポリチオフェンなども用いることができるが、フタロシアニン骨格を有する有機化合物からなる正孔注入層を形成することが好ましい。フタロシアニン骨格を有する有機化合物は正孔輸送層としても機能する材料である。本発明では正孔輸送層としてビスカルバゾリル骨格を有する有機化合物が好ましく用いられるが、この化合物を成膜する前に、例えば銅フタロシアニンを成膜することが好ましい。このような場合、フタロシアニン骨格を有する有機化合物の層は単独でアニーリングしてもよく、ビスカルバゾリル骨格を有する有機化合物の層を成膜した後、同時にアニーリングしてもよい。フタロシアニン骨格を有する有機化合物の層の設置は、耐久性向上の観点から好ましい。

【0024】本発明の有機電界発光装置は、正孔輸送層を成膜し、これをアニーリングして波長300~600 nmの領域での屈折率 n の最大値を2.07以上とした後、真空蒸着装置内に再びセットして、発光層の形成または発光層と電子輸送層を形成した後、第二電極のパターニング形成を行う工程を経て作製される。

【0025】アニーリングした正孔輸送層の上に発光層を成膜する場合、発光効率を向上させる効果が期待できることから、該正孔輸送層と同一もしくは異なる正孔輸送材料を用いて該正孔輸送層上に1層以上の別の正孔輸送層を成膜してから、発光層以降の層を成膜することが好ましい。

【0026】アニーリングの温度は、正孔輸送層に用いる材料にもよるが、場合によっては材料の融点を越える温度であってもよい。薄膜形態を安定化させ、しかも、熔融による薄膜の凝集を防ぐためには、アニーリング温度が正孔輸送層を成膜する時の基板温度以上であり、正孔輸送層材料の融点以下であることが好ましい。十分な薄膜形態の安定化を図り、アモルファス性薄膜の望まし

くない結晶化を防ぐためには、アニーリング温度は、正孔輸送層材料のガラス転移温度以上、結晶化温度以下であることがより好ましい。

【0027】アニーリングの方法は、窒素やアルゴンなどの不活性ガス雰囲気下でオープンやホットプレートを用いる手法が一般的であるが、温風や赤外線加熱を利用してもよく、正孔輸送層を所望の温度で均一に加熱でき、加熱による有機化合物の劣化や素子中への異物混入などの望ましくない現象を最小限に抑えられればよいので、特に限定されるものではない。従って、材料によっては酸素や水分などの存在する雰囲気でもアニーリングすることも可能である。また、ヒーター加熱や赤外線、電磁誘導などを利用して真空中でアニーリングを行ってもよい。

【0028】特に、真空蒸着法などの真空プロセスで正孔輸送層などを成膜する場合には、真空状態をブレイクすることなく連続して発光層以降の成膜が可能であり、有機化合物の劣化や異物混入の機会が少ないことから、真空中でのアニーリングは好ましい手法である。一方、真空中でアニーリングすると、その後の基板温度の降下に長い時間を要することが多いため、プロセス時間の増加や正孔輸送層結晶化の誘発が考えられる。従って、真空ブレイクによる悪影響が問題にならない場合には、正孔輸送層の成膜工程後に真空をブレイクしてから該正孔輸送層をアニーリングすることが、好ましいといえる。

【0029】アニーリングの時間は、温度や方法などに依存するが、基本的には対象となる正孔輸送層の形態が十分安定化するのに必要な時間だけ加熱すればよく、条件に応じて最適化すればよい。また、アニーリングにおける昇温・降温速度も同様に条件に応じて最適化が必要であるが、降温速度が必要以上に遅いとアモルファス性薄膜に望ましくない結晶化が促進されることがあるので、1~100℃/分の間で選ばれる。

【0030】本発明の有機電界発光装置は優れた耐久性を示す。ここで優れた耐久性とは、基本的には装置を長時間駆動させた際に発光輝度の低下割合が小さいことを意味するが、もう1つ重要な点として、ダークスポットと呼ばれる非発光部分の発生率が少ないことも意味する。アニーリングは、装置の輝度低下割合を小さくすると共にダークスポットの抑制効果も大きいことが認められる。

【0031】

【実施例】以下、実施例および比較例をあげて本発明を説明するが、本発明はこれらの例に限定されるものではない。

【0032】実施例1

正孔輸送材料としてビス(エチルカルバゾール)を用いた。この材料10 mgを微分走査熱量計(DSC)法により、昇温速度10℃/min、温度範囲0~300℃の条件で測定したところ、ガラス転移温度77℃、結晶

化温度160℃、融点191℃であった。

【0033】ガラス基板(厚さ1.1mm)上にスパッタリング法で形成されたITO透明電極膜(膜厚120nm、ジオマテック社製)の原子間力顕微鏡で測定したR_{max}は9.9nm、Raは1.5nmであった。この電極膜をフォトリソグラフィ法でパターニングした後、アセトン、セミコクリーン56、純水、イソプロピルアルコール、メタノールで洗浄した。その後、基板をUVオゾン洗浄し、真空蒸着機に取り付けて排気した。真空度 3×10^{-4} Pa、基板温度室温の条件で、銅フタロシアンを10nm、ビス(エチルカルバゾール)を65nm蒸着した。一旦、基板を真空蒸着機の外に取り出して、窒素雰囲気下のホットプレート上に基板を置き、正孔輸送層を97℃で8分間アニーリングした。アニーリングした後、光源にキセノンランプを用いた位相差測定装置を用い、エリプソメトリー法により、入射角70度、波長範囲260~660nmの条件で測定した屈折率nの最大値は波長340nmで2.08であった。再び基板を真空蒸着機に戻し、真空度 3×10^{-4} Pa、基板温度室温の条件で、ビス(エチルカルバゾール)を10nm、引き続き発光層兼電子輸送層であるトリス(8-ヒドロキシキノリン)アルミニウム(III)錯体50nm蒸着した。真空中で蒸着マスクを交換して、有機層をリチウム蒸気に曝してドーピング(膜厚換算量0.5nm)した後、アルミニウムを120nm蒸着して第二電極とした。この様にして5×5mmサイズの有機電界発光装置を作製した。

【0034】本装置を乾燥空气中で20mA/cm²の定電流駆動によって発光させたところ初期輝度は500cd/m²であり、200時間後の輝度保持率は66%であった。

【0035】実施例2

正孔輸送層のアニーリングを137℃、8分間行った以外は実施例1を繰り返した。アニーリングした後の正孔輸送層の屈折率nの最大値は波長335nmで2.13であった。得られた有機電界発光装置の初期輝度は62

0cd/m²であり、200時間後の輝度保持率は73%であった。

【0036】比較例1

アニーリングを行わなかったこと以外は実施例1と同様に有機電界発光装置を作製した。正孔輸送層の屈折率nの最大値は波長340nmで2.06であった。得られた有機電界発光装置の初期輝度は520cd/m²であり、200時間後の輝度保持率は50%以下であった。

【0037】比較例2

ソーダライムガラスに酸化ケイ素膜を設置したガラス基板上に、電子ビーム蒸着法で成膜されたITO透明電極膜(膜厚170nm、旭硝子社製)を形成した基板を用いた以外は、実施例2と同様にして有機電界発光装置を作製した。用いた第一電極膜のR_{max}は65nm、Raは10.7nmであった。アニーリング後の正孔輸送層は結晶化点が多く、屈折率nの最大値の測定が困難であり、屈折率の最大値を得ることができなかった。さらに作製された有機電界発光装置には短絡が発生していた。

20 【0038】比較例3

ソーダライムガラスに酸化ケイ素膜を設置したガラス基板上に、スパッタリング法で成膜されたITO透明電極膜(膜厚130nm、三容真空社製)を形成した基板を用いた以外は、実施例2と同様にして有機電界発光装置を作製した。用いた第一電極膜のR_{max}は17nm、Raは2.8nmであった。アニーリング後の正孔輸送層には部分的に結晶化点が発生し、比較例2と同様屈折率の最大値を得ることができなかった。さらに発光が不安定な装置であった。

30 【0039】

【発明の効果】正孔輸送層の屈折率nの最大値を300~600nmの領域において2.07以上にすることにより、有機電界発光装置の発光輝度の経時的な低下率を低く抑えることが可能であり、長期間安定した発光特性を維持し、優れた耐久性が実現できる。

フロントページの続き

Fターム(参考) 3K007 AB00 AB02 CA01 CA05 CA06
CB01 CC03 DA00 DB03 EB00
FA01 FA03



US 20030117069A1

(19) **United States**(12) **Patent Application Publication**(10) **Pub. No.: US 2003/0117069 A1****Kato et al.**(43) **Pub. Date:****Jun. 26, 2003**(54) **ORGANIC ELECTROLUMINESCENT
ELEMENT AND PROCESS FOR ITS
MANUFACTURE****Publication Classification**(51) **Int. Cl.⁷** **H05B 33/00**(52) **U.S. Cl.** **313/504**(76) **Inventors:** Tetsuya Kato, Anjyo-city (JP); Kojiro
Tachi, Nagoya-city (JP); Masaaki
Ozaki, Kariya-city (JP)**Correspondence Address:**
POSZ & BETHARDS, PLC
11250 ROGER BACON DRIVE
SUITE 10
RESTON, VA 20190 (US)(21) **Appl. No.:** 10/306,170(22) **Filed:** Dec. 2, 2002(30) **Foreign Application Priority Data**

Dec. 3, 2001 (JP) 2001-369031

Dec. 3, 2001 (JP) 2001-369032

Sep. 12, 2002 (JP) 2002-266943

(57) **ABSTRACT**

An organic EL element is formed having a crystalline CuPc film as a positive hole injection layer and a positive hole transport layer, a luminescent layer, an electron transport layer and an electron injection layer, composed of amorphous organic materials, laminated between a pair of electrodes, wherein the change in the diffraction peak value of the CuPc film appearing with X-ray diffraction, which is produced by heating in the utilization temperature range of the organic EL element, is within $\pm 25\%$ of the diffraction peak value before heating. The organic EL element comprising a crystalline organic material is resistant to current shorts and leaks and exhibits satisfactory luminance properties in the utilization temperature range.

